

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **03-082773**(43)Date of publication of application : **08.04.1991**

(51)Int. Cl.

C23C 22/24(21)Application number : **01-219059**(71)Applicant : **SUMITOMO METAL IND LTD**(22)Date of filing : **25.08.1989**(72)Inventor : **KOIKE MASAO****(54) COLORED FERRITIC STAINLESS STEEL AND ITS PRODUCTION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To inexpensively produce a clear colored ferritic stainless steel free from striped irregularity by bringing an aqueous solution containing chromic acid and sulfuric acid into contact with the surface of a ferritic stainless steel having specific random texture.

CONSTITUTION: An aqueous solution containing chromic acid and sulfuric acid is brought into contact with the surface of a ferritic stainless steel having a random texture in which X-ray integrated intensity ratio does not exceed 3.0 in the textures at least in all of the (222), (211), (110), and (200) planes. By the above contact treatment, an oxide film is formed on the surface of the above steel and coloring is performed. The above-mentioned specific texture can be formed by a method in which a slab of ferritic stainless steel, such as SUS430 steel, is hot-rolled at ≥ about 850°C, cooled rapidly at ≥ about 10°C/S cooling rate immediately after the conclusion of rolling, coiled at ≤ about 550°C, cold-rolled at ≥ about 50% cumulative rolling reduction, and annealed. By this method, the colored ferritic stainless steel free from the occurrence of striped irregularity, having homogeneous color tone, and suitable for building material use, ornamental use, etc., can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-82773

⑤Int. Cl.⁵
C 23 C 22/24識別記号 庁内整理番号
8928-4K

⑬公開 平成3年(1991)4月8日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭発明の名称 着色フェライト系ステンレス鋼とその製造方法

⑮特 願 平1-219059

⑯出 願 平1(1989)8月25日

⑰発 明 者 小 池 正 夫 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

⑱出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑲代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

着色フェライト系ステンレス鋼とその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも(222)、(211)、(110)、(200)面のいずれの面の集合組織もX線積分強度比が3.0を越えないランダムな集合組織を有するフェライト系ステンレス鋼表面に着色皮膜を生成してなることを特徴とする着色フェライト系ステンレス鋼。

(2) 少なくとも(222)、(211)、(110)、(200)面のいずれの面の集合組織もX線積分強度比が3.0を越えないランダムな集合組織を有するフェライト系ステンレス鋼表面にクロム酸と硫酸を含む水溶液を接触させて着色することを特徴とする着色フェライト系ステンレス鋼の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、着色フェライト系ステンレス鋼およびその製造方法、詳述すれば、美的効果などの意匠性が要求される建築材料および装飾品(例えば、

屋根、建物の内外装、玄関回りのドア、サッシ、建築金物等)、自動車外装用材料(モール、ワイパー、マフラー等)、厨房機器材料(流し台、浴槽等)、家電製品、エレクトロニクスおよびOAの機器類などに最適な着色フェライト系ステンレス鋼およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

ステンレス鋼の着色法には、湿式酸化着色法、有機・無機物被覆法、イオンプレーティング法等があるが、中でも湿式酸化着色法の1種である硫酸・クロム酸混合水溶液で着色する酸化皮膜着色法が開発されて以来、鮮明で均質な着色が可能となり、建材等に着色ステンレス鋼板が用いられるようになってきた。

しかし、酸化皮膜着色法による場合、0.1~0.5μm程度の非晶質で透明な酸化皮膜を鋼板表面に生成させるが、色調は皮膜における光の干渉作用によるもので膜厚と、素地の表面状況(鏡面、BA、HLなど)に応じて微妙に変化する。このような酸化皮膜着色法に適用されるステンレス鋼はSUS304

鋼で代表されるオーステナイト系ステンレス鋼であり、SUS430鋼で代表される安価なフェライト系ステンレス鋼には適用されていないのが現状であった。

その理由は、硫酸とクロム酸との混合溶液に浸漬した場合、SUS430鋼は磁石につくため普通鋼と区別しにくいこと以外に色調の異なる「スジムラ」を生じ均一な着色鋼板が得られないことも大きな要因の1つであった。

このスジムラはその発生状況を第1図に模式的に示すように、幅2～5mmの筋が多数鋼板表面に現出することによって生じるのであって、それが発生すると色彩がぼんやりとなり、また均一着色が困難となる。

ところで、これまでにあって、フェライト系ステンレス鋼の均一着色技術に関してはいくつかの提案がなされており、その代表的な従来技術と問題点を次に示す。

(1) 特開昭51-120939号公報：

この発明は、鮮明な色彩を発色する技術として、

し、降伏強度を高め、伸びを低下させるなど一般鋼としては適当でなく、またSiによるコストアップの問題もある。

(発明が解決しようとする課題)

このように、従来にあってフェライト系ステンレス鋼の着色法についてはいくつかの提案はされているが、しかし、前記(1)～(3)の方法を用いても、色彩の改善は十分ではなく、特にスジムラは消失せず、スジムラによる色彩の低下の問題点が残されていた。

またコスト的にも、(1)では前処理費用、(2)、(3)では成分的なコストアップは大きく、安価なフェライト系着色鋼としては満足いくものではなかった。

かくして、本発明の目的は、酸化皮膜着色法によって着色されてもスジムラがみられない、SUS430鋼で代表される安価な着色フェライト系ステンレス鋼とその製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明者は、製造コ

硫酸・クロム酸混合水溶液による着色処理に際して、前処理として「硫酸、硝酸などの酸と無水クロム酸等の酸化剤と鉄、ニッケル、マンガン等の金属塩とを含む混合水溶液中でSUS430鋼に浸漬または電解処理」を行う方法である。しかし、前処理のため、安価なSUS430鋼を用いてもコストアップの問題があった。

(2) 特開昭61-23746号公報：

この発明は、成分的改善を試みるにより鮮明な着色フェライト系ステンレス鋼を提供しようとするもので、従来のフェライト系ステンレス鋼の組織のうち、Crの含有量を若干高めに(Cr 18.0～20.0%)するとともに、さらにCu(0.3～1.0%)とNb(0.2～1.0%)を含有させたものであり、成分的なコストアップの問題があった。

(3) 特開昭63-235482号公報：

この発明は、Siを0.50～2.0%と高めたフェライト系ステンレス鋼を硫酸・硝酸の水溶液中に浸漬する方法である。しかし、母材のSiを0.5%以上と高めることはSiがマトリックスを固溶強化

ストの上昇を招くことなしに、酸化皮膜着色法により均質な着色皮膜を得るべく種々の方法を検討した結果、特にスジムラの発生原因および機構につき次のように考えた。

(1) フェライト系ステンレス鋼の酸化皮膜着色時に発生する「スジムラ」は素材の圧延(展伸)方向と平行である。

(2) 従って「スジムラ」は「リジング」と類似の原因である、熱延コロニー(類似の結晶方位を持った領域)がさらに冷間圧延により展伸されて呈する結晶方位ムラに起因したものと推定した。

(3) 酸化皮膜形成処理による着色のメカニズム、つまり干渉膜の生成機構については、不明な点が多いが、素材の結晶方位により、素材のFeイオン、Crイオンの溶出速度が異なり、それが生成する干渉膜の厚みにも影響し、結局、素材の表層結晶粒の結晶方位差が色調差となって「スジムラ」を生じたものと推定した。

このような考えにもとづき、本発明者は、素材としては、特に表層部(10μm程度)の結晶方位が

ランダムな430 鋼を用いれば、つまり少なくとも、表面層をランダム集合組織とした430 鋼を用いれば、“スジムラ”は解消するとの結論に至り、次いで多くの実験により、それを確認し、本発明を完成した。

ここに、本発明の要旨とするところは、少なくとも(222)、(211)、(110)、(200)面のいずれの面の集合組織のX線積分強度比も3.0 を越えないフェライト系ステンレス鋼表面に着色膜を生成してなることを特徴とする着色フェライト系ステンレス鋼である。

また、別の面からは、本発明は、少なくとも(222)、(211)、(110)、(200)面のいずれのX線積分強度比も3.0 を越えないフェライト系ステンレス鋼表面に、クロム酸と硫酸を含む水溶液を接触させることで着色することを特徴とする着色フェライト系ステンレス鋼の製造方法である。

すなわち、本発明によれば前述のランダム集合組織を「少なくとも(222)、(211)、(110)、(200)面のいずれの面の集合組織のX線積分強度比も

3.0 を越えない」ということで特定するのである。

(作用)

次に、本発明の構成およびそれにより得られる効果について詳細に説明する。

本発明は従来の酸化皮膜着色法による着色に際して生じるスジムラを防止すべく、少なくとも表面層をランダム集合組織とするのであって、そのようにして調整された鋼表面に硫酸およびクロム酸の混合水溶液を接触させて酸化皮膜を形成するのである。

そこで、そのようなランダム集合組織を少なくともその表面層に備えたフェライト系ステンレス鋼の製造方法について述べる。

本発明の対象とするランダム集合組織を有するSUS430鋼を得る方法としては、次のような代表的方法が挙げられる。

(i) フェライト系ステンレス鋼スラブを850℃以上で熱間圧延し、圧延終了後直ちに10℃/S以上の冷却速度で急冷し、550℃以下の温度で巻取ることにより、フェライトとマルテンサイトの2相組

織にするとともに、次いで累積圧下率50%以上の冷間圧延を施した後焼鈍する方法。

(ii) フェライト系ステンレス鋼スラブに通常の熱間圧延を行ない熱延コイルとした後、850～1100℃にて0.1秒～10分加熱後、10℃/S以上の冷却速度で急冷する方法。

これらの方法のうち、まず、熱間圧延後の巻取温度を変化させる上述の(i)の方法に関しては、SUS430鋼のロービング対策として先に特公平1-111816号公報に開示の方法がある。すなわち、該方法は熱間圧延後の巻取温度を、従来の800～600℃に対して、500℃以下の低温巻取りした熱延板を、冷間圧延(板厚3.5→0.8mm)および再結晶焼鈍(830℃×1分→AC)することにより再結晶が促進され、ロービングの改善がはかられる方法である。なお、この場合の熱間圧延は、厚さ40mmのスラブを用いて、1200℃に加熱後板厚40→3.5mmまで7パスで熱間圧延し、900℃で仕上げた後、30℃/Sで冷却後所定の温度で巻取っている。

しかしながら、上述の先行発明の場合、ランダム

集合組織については明らかにされておらず、またそのような集合組織が酸化皮膜着色に及ぼす作用効果については全く示すところがない。

上述の(i)の方法により得られる本発明が処理の対象とする鋼板の冷間圧延および再結晶焼鈍後の表面層の結晶方位の代表的な(222)、(211)、(110)、(200)面についてX線積分強度で測定し、ランダム方位の強度との比で表示し、第2図に示した。これはJIS SUS430鋼の熱延材を900℃で仕上げ、30℃/Sで急冷して450℃で巻取り、次いで板厚3.5→0.8mmにまで冷間圧延し、830℃×1min→ACの焼鈍を行ったものである。なお、800℃で巻取り、冷間圧延終了後830℃×16時間のベル焼鈍を行ったものの結果も併せて示した。

第2図の結果からも分かるように、800℃で巻取り後、830℃×16hrでベル焼鈍をしたものおよび800～600℃の高温で巻取ったものでは、(222)面のX線積分強度が3以上を示し強い選択的集合組織を示す。一方、本発明の対象鋼の製造条件である550℃以下で巻取り、焼鈍せずに、冷間圧延

(板厚3.5t→0.8mm)および再結晶焼鈍(830℃×1分→AC)したものでは、(222)面の強度が2.5以下まで大幅に低下し、次に強い(211)、(200)面も同程度かやや低下している。

このことは、上述のような条件による鋼板は、特定の結晶面だけが優先的に成長せず、ランダム再結晶がなされていること、つまりランダム集合組織を有していることを示している。

そして、このようなランダム集合組織は、熱間圧延のままのマルテンサイト組織を、あるいは硬度差の大きいフェライト/マルテンサイト二相組織を冷間圧延することにより実現され、その場合マルテンサイト近傍に多く導入された歪からランダム再結晶が促進されると考えられる。

従って、低温で巻取りマルテンサイトを導入する方法以外にも、前述の方法(II)のように例えば、SUS430鋼を850～1100℃の $\alpha + \gamma$ 二相域に加熱後急冷(10℃/S以上)する方法でも同様な効果が得られる。

このようにして製造されたランダム集合組織を

換言すれば、前述のランダム集合組織が少なくとも表面層に形成され、酸化皮膜着色法によって着色される鋼であれば特に制限されないのである。

また、本発明は、鋼板に限らず、鋼板、条鋼、厚板類等いずれの形態であってもSUS430系鋼全般に同様な効果が得られる。

(実施例)

本発明を実施例により具体的に説明する。

第1表に示す成分組成の供試鋼を50kg真空溶解にて溶製し、厚さ40mmのスラブに鍛伸後、熱間圧延を行った。

熱間圧延加熱温度は1200℃とし、板厚40→3.5mm(圧下率91%)まで圧延を行った。仕上り温度、巻取りまでの冷却速度、巻取温度を変化させた。熱延板の焼鈍は、短時間連続焼鈍、ベル焼鈍相当処理も行った。板厚3.5→0.8mm(圧下率77%)冷間圧延後、再結晶焼鈍を行い製品鋼板とした。

鋼板表面をバフ研磨仕上げ、アセトン樹脂後、第2表に示す条件にて着色処理を行い“スジムラ”を目視で判定した。

有するSUS430鋼を用いて、アセトン脱脂後、500g/lの H_2SO_4 、250g/lの CrO_3 の80℃水溶液に12分浸漬したところ、従来条件では圧延方向に発生する“スジムラ”が完全に消失し、均質な着色ステンレス鋼板が得られた。

かかる酸化皮膜の形成手段は、酸化皮膜形成による着色を図る方法であれば特に制限ないが、好ましくは上述のように硫酸-クロム酸の混合水溶液に接触させる方法がある。これにはその他適宜添加剤を加えるなど、すでに公知の方法を適宜採用してもよい。

要すれば好適処理条件は次の通り。

溶液組成: H_2SO_4 : 500g/l \pm 100g/l、

CrO_3 : 250g/l \pm 50g/l

温度: 80℃ \pm 10℃

接触時間: 0.5～15分

接触操作: 浸漬、スプレー

なお、本発明において対象とする鋼は、例示すれば、JIS SUS430系等であって、さらにAl、Ti、Cu、Nb、Mo等を必要に応じ適宜添加してもよい。

第 1 表

No	種 類	鋼 種 (JIS SUS)	成 分						熱間圧延条件			焼 鈍 条 件	冷間圧延条件	再結晶焼鈍	X線積分 強度各面 の最高値	着色後の スジムラ	
			C	Si	Mn	Cr	Ni	N	添加元素	仕上温度 (℃)	冷却速度 (℃/S)						巻取温度 (℃)
1	従来例	304	0.07	0.5	0.5	18.5	8.5	0.03	—	910	15	750	1100℃×1min AC	3.5t-0.8t(772)	1100℃×1min AC	2.0	○ (無し)
2	"	430	0.06	0.3	0.5	17.0	0.1	0.03	—	900	5	800	830℃×16hr FC	"	830℃×1min AC	5.0	× (有)
3	"	"	"	"	"	"	"	"	—	800	5	750	—	"	"	4.9	× (有)
4	本発明例	430	0.06	0.3	0.5	17.0	0.1	0.03	—	900	30	450	—	3.5t-0.8t(772)	830℃×1min AC	2.3	○
5	"	"	"	"	"	"	"	"	—	930	20	400	—	"	"	2.2	○
6	"	"	"	"	"	"	"	"	—	900	5	800	900℃×1min AC	"	"	2.0	○
7	"	"	"	"	"	"	"	"	—	"	"	"	1000℃×1min AC	"	"	1.5	○
8	"	430 A2	"	"	"	"	"	0.01	A2:0.09	"	30	450	—	"	"	2.2	○
9	"	430 Ti	"	"	"	"	"	0.02	Ti:0.2	"	"	"	—	"	"	2.2	○
10	"	430 Nb	"	"	"	"	"	0.01	Nb:0.4	"	"	"	—	"	"	2.3	○
11	"	430 N	"	"	"	"	"	0.04	—	"	"	"	—	"	"	2.0	○
12	"	430 Nb, Cu	0.02	"	"	"	"	0.02	Nb:0.5, Cu:0.5	"	"	"	—	"	"	1.8	○
13	"	430 Nb, Nb, Cu	"	"	"	"	"	"	Nb:0.8, Nb:0.5 Cu:0.5	"	"	"	—	"	"	1.8	○
14	"	434	0.06	"	"	"	"	0.03	Nb:0.1	"	"	"	—	"	"	2.1	○
15	"	高Cr系	"	"	"	21.0	"	0.02	Nb:0.1	"	"	"	—	"	"	2.1	○
16	"	低Cr系	"	"	"	13.5	"	"	"	"	"	"	—	"	"	2.3	○
	本発明例の 製造条件	フェライト系 ステンレス鋼							—	≥850℃	≥10℃/S	≤550℃	— 又は 850-1100℃ × 1分AC	≥50%		≤ 3.0	○

第 2 表

着色液	500g/ℓ H ₂ SO ₄ +250g/ℓ CrO ₃
液 温	80℃
浸漬時間	12分

従来のオーステナイト系であるSUS304鋼では通常の熱間圧延条件で製造された鋼板でも“スジムラ”は発生しない(No 1)。しかし、SUS430鋼ではランダム集合組織を有しないもの、つまり熱間圧延条件を満足しないもの(No 2、No 3)あるいは、熱間圧延後ベル焼鈍を行った(No 2)ものでは“スジムラ”が発生する。

本発明にしたがってランダム集合組織を有するもの、つまり前述の方法(i)、(ii)で規定する熱間圧延条件を満足するNo 4～No 7については、(但し、No 6、No 7は熱間圧延条件は満足しないが、その後の焼鈍により代替処理がなされている)“スジムラ”は発生しない。

SUS430鋼に、Al、Ti、Nb、N、Mo、Cu、Crなどを添加した広範囲のCr系ステンレス鋼でも同様の

効果が認められた(No 8～No 16)。

従って、製造工程は、上記以外の方法であっても、冷延焼鈍板のX線積分強度比が(222)、(211)、(110)、(200)面のいずれの強度も3.0を越えなければ、すなわち、ランダム集合組織を有するSUS430鋼であれば“スジムラ”が解消することが確認された。

(発明の効果)

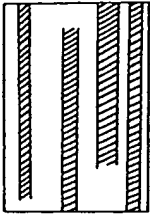
本発明は以上説明したように構成されているから、フェライト系ステンレス着色鋼において、従来問題とされた“スジムラ”を解消し、均質な色調を有し、かつ特殊な成分元素、製造設備も必要としない安価な着色ステンレス鋼を製造することが可能となり建材用、装飾用などに活用が期待され産業上極めて有益である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、SUS430鋼に発生する着色時のスジムラの説明図；および

第2図は、冷延焼鈍材の集合組織に及ぼす熱間圧延後の巻取り温度の影響を示す説明図である。

第1圖



第2圖

